



Espacenet

Bibliographic data: FR 2495129 (A1)

COMPOSITION D'ENCOLLAGES CONFERANT AUX FIBRES DE VERRE ENCOLLEES UNE STABILITE AMELIOREE AUX RAYONS ULTRAVIOLETS

Publication date: 1982-06-04
Inventor(s): TEMPLE CHESTER STANLEY +
Applicant(s): PPG INDUSTRIES INC [US] +
Classification:
 - **International:** C03C25/26; (IPC1-7): C03C25/02; C08J5/08; C08L75/04; C09K15/00
 - **European:** C03C25/26
Application number: FR19800025684 19801203
Priority number(s): FR19800025684 19801203
Also published as: ● FR 2495129 (B1)
Cited documents: ZA6907502 (A); FR2167771 (A1) [View all](#)

Abstract of FR 2495129 (A1)

Composition d'encollage conférant aux fibres de verre encolées une stabilité améliorée aux rayons ultraviolets.
 La composition comprend :
 a. Un ou plusieurs polymères thermoplastiques, aliphatiques, élastomères, vulcanisables de polyuréthane ;
 b. Un ou plusieurs uréido-silanes ; et
 c. Un ou plusieurs amino-silanes.
 Application aux fibres de verre encolées pour améliorer la stabilité aux rayons UV.

Last updated 26 04 2011 Worldwide Database 5 7.22. 92p



Europaisches
Patentamt
European Patent
Office
Office européen
des brevets

Abstract of FR2495129

Print

Copy

Contact us

Close

Result Page

Notice: This translation is produced by an automated process; it is intended only to make the technical content of the original document sufficiently clear in the target language. This service is not a replacement for professional translation services. The esp@cenet® Terms and Conditions of use are also applicable to the use of the translation tool and the results derived therefrom.

powered by google

- ▲ ^{top} Conferring sizing composition to glass fibers bonded enhanced stability to ultraviolet rays.
The composition comprises:

a. One or more thermoplastic polymers, aliphatic elastomers vulcanizable polyurethane

b. One or more ureido-silanes

and

c. One or more amino silanes.

Application to glass fibers bonded to improve the UV stability.

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

②①

N° 80 25684

⑤④ Composition d'encollage conférant aux fibres de verre encollées une stabilité améliorée aux rayons ultraviolets.

⑤① Classification internationale (Int. Cl. 3). C 03 C 25/02; C 08 J 5/08; C 08 L 75/04 // C 09 K 15/00.

②② Date de dépôt..... 3 décembre 1980.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée :

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 22 du 4-6-1982.

⑦① Déposant : PPG INDUSTRIES, INC., résidant aux EUA.

⑦② Invention de : Chester Stanley Temple.

⑦③ Titulaire : *idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Cabinet Harlé et Léchopiez,
21, rue de La Rochefoucauld, 75009 Paris.

La présente invention concerne une composition d'encollage utile à la fabrication de fibres de verre encollées de stabilité améliorée aux rayons ultraviolets.

Plus particulièrement, l'invention concerne une composition d'encollage et les fibres de verre encollées obtenues avec celle-ci et qui, lorsqu'on les utilise dans des polymères renforcés, donnent des polymères renforcés ayant une stabilité de couleur améliorée lorsqu'ils sont exposés à la lumière.

La lumière est un rayonnement électromagnétique de la gamme de longueur d'onde qui comprend l'infrarouge, le visible, l'ultraviolet et les rayons X. Environ 5 % seulement des rayons ultraviolets émis par le soleil atteignent la surface de la terre et il s'agit habituellement de rayons ayant des longueurs d'onde supérieures à 290 nm. Les sources de rayonnement fabriquées par l'homme comme les lampes fluorescentes etc... peuvent émettre des rayons ultraviolets (UV) qui ont généralement des longueurs d'onde inférieures à 290 nm. La plupart des substances organiques, y compris des polymères ou des matières plastiques, se modifient lorsqu'elles sont exposées longtemps à la lumière, qu'il s'agisse des rayons solaires ou des sources de fabrication humaine qui comportent des rayons ultraviolets. L'exposition prolongée des polymères à une lumière contenant des rayons ultraviolets conduit à une photo-oxydation et à une dégradation du polymère. Cette dégradation se manifeste habituellement par l'altération de couleur du polymère.

Il est bien connu d'utiliser des additifs qui donnent au polymère un certain degré de stabilité à l'ultraviolet, retardant le processus de photo-oxydation et de dégradation du polymère lorsqu'il est exposé à la lumière. Il doit exister au moins dix classes différentes de corps utilisés comme stabilisants anti-ultraviolets (appelés ci-après "photostabilisants") pour les polymères. Les classes principales de photostabilisants sont les benzophénones, les benzotriazoles, les salicylates, les complexes métalliques, les acrylonitriles substitués et certains colorants. La classe de stabilisants ou le stabilisant particulier d'une classe à utiliser avec un type particulier de polymère dépend de conditions spécifiques liées à la compati-

lité avec le polymère, à la permanence et au taux d'absorption nécessaire pour le polymère dont il s'agit puisque certains polymères sont plus sensibles que d'autres aux rayons ultraviolets. Par exemple, les polyuréthanes que l'on prépare en faisant
5 réagir des polyols contenant de l'hydrogène actif sur un isocyanate ont besoin d'être stabilisés contre la photo-oxydation. Il est connu, dans le cas des polyuréthanes, que les photostabilisants du type des amines empêchées comme le sébacate de bis-(2,2,6,6-tétraméthylpipéridinyle-4) et les dérivés d'anilide oxalique, associés à des benzotriazoles, assurent une excellente
10 stabilité aux rayons ultraviolets. Outre l'utilisation de photostabilisants, il est connu aussi d'ajouter des groupes fonctionnels au squelette pour retarder la photo-oxydation du polymère sous l'action des rayons ultraviolets.

15 Les fibres de verre servant à renforcer les polymères sont formées par étirage à grande vitesse depuis des cônes de verre fondus situés aux extrémités de petits orifices, dans un dispositif en platine appelé filière. Afin de protéger les fibres de verre contre l'abrasion entre filaments pendant la
20 formation et ensuite pendant la transformation et de les rendre compatibles avec les polymères qu'ils doivent renforcer, on applique la composition d'encollage aux fibres de verre pendant leur formation. Classiquement, les compositions d'encollage contiennent des lubrifiants, filmogènes, agents de pontage,
25 mouillants, émulsifiants, etc... Beaucoup de ces constituants sont des polymères qui peuvent se dégrader par photo-oxydation lorsqu'ils sont exposés aux rayons. La dégradation des polymères contenus dans la composition d'encollage appliquée aux fibres de verre servant à renforcer les polymères risque de conduire
30 à une altération de couleur de la matière polymère renforcée. Cette altération de couleur conduit à une apparence inesthétique d'une matière polymère renforcée et à un manque d'uniformité de couleur de la matière polymère renforcée en fonction du temps.

35 La présente invention a pour objet de proposer :
- une composition d'encollage présentant une photostabilité améliorée ;

- une composition d'encollage pour fibres de verre qui donne des fibres de verre encollées ayant une stabilité améliorée aux rayons UV et une moindre tendance à l'altération de couleur ;
- 5 - une matière polymère renforcée de fibres de verre encollées dont la composition d'encollage présente une photostabilité améliorée de manière à éviter une altération de couleur de la fibre et de la matière polymère renforcée lors d'une longue exposition aux rayons ultraviolets ;
- 10 - une composition d'encollage, des fibres de verre encollées qui conduisent à l'obtention de matières polymères renforcées de fibres de verre encollées ayant une stabilité à la lumière améliorée sans utilisation de photostabilisants classiques dans la composition d'encollage ;
- 15 - une composition d'encollage et des fibres de verre encollées présentant une photostabilité améliorée et une moindre tendance à l'altération de couleur sans nuire à d'autres propriétés de la composition d'encollage et des fibres de verre encollées.
- 20 Selon la présente invention, on a trouvé des compositions d'encollage comprenant des latex de polyuréthane thermoplastique vulcanisable principalement aliphatique, des agents de pontage appropriés du type silane et un système lubrifiant approprié.
- De façon générale, sous un aspect, la composition
- 25 d'encollage de l'invention comprend un ou plusieurs latex de polyuréthane thermoplastique principalement aliphatique, un ou plusieurs urédo-silanes et un ou plusieurs amino-silanes.
- On peut utiliser la composition d'encollage pour traiter des fibres de verre que l'on transforme en n'importe quelle
- 30 forme de fibres de verre, telles que des fils de base coupés, du stratifil, un produit tissé, un mat à fils continus, à fils coupés ou un mat aiguilleté, des filaments similaires. Selon la forme sous laquelle les fibres de verre traitées doivent être utilisées, on peut utiliser dans la composition d'encollage un
- 35 lubrifiant compatible en même temps avec la dispersion de polyuréthane et les urédo et amino-silanes. La quantité de dispersion de polyuréthane et d'urédo et amino-silanes que

contient la composition d'encollage est généralement la quantité classiquement utilisée pour les filmogènes et les agents de pontage dans les compositions d'encollage pour fibres de verre.

- 5 Selon l'invention, on propose des fibres de verre dont au moins une partie de la surface est en contact avec le résidu que l'on obtient en éliminant de l'eau de la composition aqueuse d'encollage contenant un polymère thermoplastique vulcanisable, principalement aliphatique y compris cyclique, un uréido-silane,
10 un amino-silane et habituellement un ou plusieurs lubrifiants compatibles.

- Outre le polyuréthane, les uréido et amino-silanes et habituellement le lubrifiant, la composition d'encollage peut contenir des agents supplémentaires classiquement utilisés dans
15 les compositions d'encollage pour fibres de verre.

- On peut utiliser la composition d'encollage et le fil de verre de base encollé selon l'invention pour fabriquer des matières polymères renforcées, par exemple du "Nylon", du polytéréphtalate de butylène, du polytéréphtalate d'éthylène et
20 dérivés de polystyrène. Ces polymères renforcés ont une stabilité améliorée due à la stabilité améliorée aux rayons UV des fibres de verre encollées tandis que les fibres de verre encollées ont une bonne maniabilité, de bonnes propriétés physiques, une bonne stabilité thermique et de bonnes propriétés
25 de transformation.

- La composition d'encollage, les fils de base de fibres de verre encollés et les matières polymères renforcées de fibres de verre selon l'invention semblent avoir une excellente stabilité aux rayons UV tandis qu'en même temps les fibres de verre
30 gardent de bonnes propriétés de maniabilité, de vieillissement thermique, de vieillissement dans les conditions ambiantes et d'aptitude à la transformation en vertu de la théorie suivante, bien que l'invention ne soit pas limitée par cette théorie.

- La teneur en énergie des rayons UV est d'environ 290 à
35 400 nm, ce qui correspond à environ 299 Kj/einstein. Ce niveau d'énergie peut rompre la plupart des liaisons chimiques des structures polymères et de moindres quantités d'énergie peuvent

rompre certaines des liaisons chimiques de polymères. Il est connu que tous les polymères ne sont pas influencés dans une mesure égale par les rayons UV et que certains sont plus résistants que d'autres, par exemple les polyméthacrylates de méthyle et les fluorocarbures résistent mieux que le polyéthylène.

5 Certains polymères sous leur forme pure qui devraient résister aux rayons UV sont dégradés en fait à cause d'impuretés qui jouent le rôle de sites d'absorption d'énergie UV. On sait que les résines de polyuréthane à base de constituants aliphatiques

10 résistent au jaunissement par les rayons UV. Lorsqu'on veut utiliser des résines de polyuréthane à base de constituants aliphatiques dans une composition d'encollage avec d'autres constituants d'encollage, il faut utiliser des agents de pontage particuliers pour qu'ils ne jouent pas le rôle d'impuretés

15 formant des sites d'absorption d'énergie UV.

Les résines thermoplastiques vulcanisables de polyuréthane à base de constituants principalement aliphatiques qui sont utiles dans l'invention sont des émulsions ou solutions aqueuses de polymères du type polyuréthane formés par la

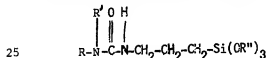
20 réaction d'un isocyanate organique aliphatique linéaire, ramifié ou cyclique sur un composé polyhydroxylé, ou polymère de type polyester, éther à groupes hydroxyle terminaux, de nature organique, aliphatique linéaire, ramifié ou cyclique. Par "principalement aliphatique", on entend qu'il peut y avoir de

25 petites quantités de corps aromatiques du moment que ces quantités ne sont pas suffisantes pour permettre la dégradation du polyuréthane par la lumière et provoquer ainsi un degré inacceptable ou inesthétique d'altération de couleur. L'émulsion ou solution aqueuse de polyuréthane contient des surfactifs

30 anioniques ou non ioniques. Des émulsions aqueuses particulièrement appropriées de polymères du type polyuréthane qui sont utiles dans l'invention comprennent celles de désignation commerciale "Rucothane Latex 2010 L, 2030 L, 2040 L, 2050 L, 2060 L", fournies par la Ruco Division de Hooker Chemical

35 Corporation, New York. Les matières sont des latex de polyuréthane thermoplastique ayant une grosseur de particules variable, formés d'un élastomère thermoplastique à poids moléculaire

- élevé à base d'isocyanate, dans une dispersion aqueuse avec un surfactif anionique ou non ionique. Les latex "Rucothane" sont à base d'isocyanates aliphatiques et ont une teneur en solides polymères de 55 à 65 % en poids dans les émulsions stables lorsque le polymère d'uréthane a un squelette ester.
- 5 Les latex "Rucothane" ont une viscosité Brookfield RVF 4, à 2 tours/mn, comprise entre 7 Pa.s pour le "2060 L" et 25 Pa.s pour le "2020 L". Le latex "Rucothane" préféré dans la composition d'encollage de l'invention est celui de désignation
- 10 "2010 L" à cause de la meilleure aptitude à la transformation des fibres de verre traitées par une composition d'encollage contenant cette résine particulière. On peut aussi utiliser le polyuréthane de désignation "Hylene W" fourni par Du Pont. La qualité de latex de polyuréthane thermoplastique contenue
- 15 dans la composition d'encollage représente généralement la majorité des solides de celle-ci et de préférence, elle est d'environ 40 à 95 % du poids de la composition d'encollage, calculée sur les solides non aqueux et d'environ 2 à 50 % du poids de la composition d'encollage aqueuse.
- 20 On peut utiliser tous les uréido-silanes appropriés dans la composition d'encollage de l'invention. Des exemples non limitatifs sont des composés répondant à la formule :



- dans laquelle R et R' peuvent représenter un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle et R" un groupe méthyle ou éthyle. Les uréido-silanes sont généralement des corps neutres et hydro-
- 30 solubles ayant une moindre réactivité sur de nombreuses résines aux basses températures. Un uréido-silane particulièrement utile dans la composition d'encollage selon l'invention est celui de désignation "A-1160" fourni, en solution à une concentration de 50 % dans le méthanol, par Union Carbide Corporation, New
- 35 York. Le "A-1160" a un poids moléculaire théorique de 264,1 un point éclair de 43 tel qu'on le détermine par la méthode de la norme ASTM D-56 en utilisant une coupelle fermée, une densité

à 25/25°C de 0,988 et un indice de réfraction à 25°C de 1,386.

La quantité d'uréido-silane utilisée dans la composition d'encollage de l'invention est généralement d'environ 0,05 à 2,0 % du poids de la composition aqueuse d'encollage et d'environ

5 1 à 4 % des solides non aqueux de la composition d'encollage.

On peut utiliser n'importe quel amino-silane approprié dans la composition d'encollage de l'invention. Ces amino-silanes ont une composition qui varie entre des composés à un seul groupe amine primaire comme le γ -aminopropyltriméthoxysilane et des composés diaminés primaire-secondaire comme le

10 N-(β -aminoéthyl)- γ -aminopropyltriméthoxysilane et des silanes à plusieurs fonctions amine. Un amino-silane particulièrement utile pour la composition d'encollage selon l'invention est un γ -aminopropyltriméthoxysilane vendu sous la désignation "A-1100"

15 par Union Carbide Corporation. La quantité d' amino-silane que l'on utilise dans la composition d'encollage de l'invention est d'environ 0,05 à 2,0 % du poids de la composition aqueuse totale d'encollage et d'environ 1 à 5 % du poids de solides non aqueux de la composition.

20 Les lubrifiants propres à servir dans la composition d'encollage de l'invention peuvent être tous lubrifiants cationiques, anioniques ou non ioniques ou des mélanges de ceux-ci. De préférence, on utilise des lubrifiants dans la composition d'encollage et le lubrifiant particulier utilisé varie selon la

25 forme particulière sous laquelle les fibres de verre encollées doivent servir, par exemple celle de fils de base coupés, de stratifils, de fils de base tissés, de mats, etc... Des lubrifiants particulièrement appropriés sont ceux de désignation commerciale "Emery 6717" et "Emery 68-U" qui sont tous deux

30 des polyéthylène-amines à substituant amide vendus par Emery Industries. En outre, on peut utiliser comme lubrifiants dans la dispersion de l'invention des dispersions de résine de fluoro-carbure du type polytétrafluoréthylène, par exemple de résine "Teflon". Le lubrifiant peut aussi être un mélange de lubrifiants

35 comme ceux de désignation "Emery Lubes 6717" et "Emsorb 6901", fournis par Emery Industries. Lorsqu'on utilise la composition d'encollage pour traiter des fibres de verre que l'on hachera

éventuellement pour obtenir la forme préférée de fibres de verre encollées, par exemple celle de fils de base coupés, il est préférable d'utiliser un mélange de lubrifiants. Le mélange préféré comprend un ou plusieurs lubrifiants du type polyoxalkylènepolyol et/ou polyalkylènepolyol comme les polyols "Pluracol V-10" ou "V-7", tous deux vendues par BASF Wyandotte Corporation du Michigan. Le polyol "Pluracol V-10" est un polyoxalkylènepolyol liquide visqueux à poids moléculaire élevé dont la densité à 15,6/15,6°C selon la méthode BWC est de 1,089 et qui a un point éclair de 265,6°C selon la méthode ASTM D92-52. Le polyol "Pluracol V-7" est un polyalkylènepolyol liquide visqueux hydrosoluble à poids moléculaire élevé ayant une densité à 25/25°C de 1,090 et un point éclair de 265,6°C. Ce mélange comprend aussi un aminosilane modifié par lubrifiant, par exemple le silane "A-1100" modifié par lubrifiant "Y-9072" fourni par Union Carbide Corporation, ayant un point éclair de 62,8°C tel qu'on le détermine par la méthode ASTM D-93 au moyen d'une coupelle fermée Pensky, une densité de 0,998 à 25/25°C et un indice de réfraction à 25°C de 1,438. L'utilisation de ce mélange préféré de lubrifiants facilite ensuite la transformation des fibres de verre en fils de base coupés.

La quantité de lubrifiant utilisée dans la composition d'encollage de l'invention est comprise entre 0,2 et 2 % environ du poids de la composition d'encollage aqueuse. Si l'on utilise plus d'un type de lubrifiant, la quantité totale de lubrifiant dans la composition d'encollage peut varier de 0,2 à 5 % environ du poids de la composition aqueuse.

Outre le polyuréthane aliphatique linéaire ou ramifié mais de préférence cyclique, l'uréido-silane et l'amino-silane et, de préférence, les constituants lubrifiants de la composition d'encollage, on peut ajouter à celle-ci des agents supplémentaires. Des exemples non limitatifs d'agents supplémentaires que l'on peut utiliser sont des agents de pontage, des filmogènes, des modificateurs de filmogène, des lubrifiants, des agents d'adhérence comme le "Ruco Catalyst" fourni par Hooker Corporation, des agents de réticulation tels que le "Cymel 370" fourni par American Cyanamid Corporation et d'autres additifs

similaires. Il est préférable que la composition d'encollage contienne des agents supplémentaires jouant le rôle d'adjuvants de transformation. Les adjuvants de transformation préférés comprennent le phtalate de dibutyle (DBP) qui joue le rôle de
5 plastifiant de la pellicule de polyuréthane durcie. Un autre adjuvant de transformation préféré contenu dans la composition d'encollage de l'invention est un filmogène du type polyester tel que le "RD-1135B" fourni par PPG Industries, Inc, qui diminue l'expulsion du liant et joue le rôle d'antioxydant.
10 En général, les agents supplémentaires contenus dans la composition d'encollage de l'invention sont en quantités classiquement utilisées pour jouer le rôle en vue duquel on ajoute l'agent à la composition d'encollage. Les quantités de DBP ajoutées à la composition d'encollage sont d'environ 0,05 à 5 % du poids
15 des solides non aqueux de la composition d'encollage. La quantité de RD-1135B ajoutée à la composition d'encollage est d'environ 2 à 15 % du poids de la composition d'encollage non aqueuse.

Pour préparer la composition d'encollage de l'invention,
20 on mélange la dispersion de polyuréthane à de l'eau dans une cuve de mélange en agitant. Au mélange de dispersion de polyuréthane et d'eau, on ajoute le DBP et on le disperse soigneusement dans le polyuréthane en agitant modérément. Dans un récipient séparé, on prémélange à de l'eau l'uréido-silane,
25 l'amino-silane et un silane modifié par lubrifiant, appelés respectivement "A-1100", "A-1160" et "Y-9072" et on hydrolyse pendant peu de temps. Après avoir prémêlé les silanes, on les réunit au mélange de DBP, de polyuréthane et d'eau. On dilue le lubrifiant avec de l'eau, de préférence de l'eau chaude,
30 on le refroidit puis on l'ajoute au mélange d'agents de pontage et de polyuréthane. Après cette addition, on peut ajouter au mélange les adjuvants de transformation. On dilue alors le mélange au volume final avec de l'eau. On vérifie le pH du mélange, sa teneur en solides et sa viscosité. Typiquement,
35 la teneur totale en solides de la composition d'encollage peut varier de 4 à 20 % environ en poids. Il faut noter que l'on peut régler la teneur en solides selon la teneur que l'on

désire avoir pour les conditions de formation utilisées. Généralement, la teneur en solides varie d'environ 5 à 10 % en poids et, de préférence, de 6,5 à 8,5 % en poids. Par teneur en solides, on entend les solides qui restent lorsqu'on a séché la composition d'encollage à environ 105°C jusqu'à un poids constant. Dans tous les cas, il faut régler la teneur en solides de la composition d'encollage de façon que la viscosité de celle-ci à 20°C ne dépasse pas 0,1 Pa.s. Cette restriction de viscosité est nécessaire afin que les filaments ne se rompent pas pendant l'application de la solution d'encollage.

Dans l'application de la composition d'encollage de l'invention à des fibres de verre, on forme le fil de base avec une multitude de filaments de verre à fibres fines que l'on étire à grande vitesse depuis des cônes de verre fondus situés aux extrémités de petits orifices d'une filière comme indiqué dans le brevet US 2.133.238. Pendant la formation, on revêt les filaments de la composition d'encollage de l'invention, pendant qu'ils se déplacent à des vitesses de l'ordre de 1500 à 6000 m/mn. On peut pulvériser la composition d'encollage sur les fibres à mesure qu'on les étire ou dans le mode de réalisation préféré, on peut étirer les fibres sur la surface d'un applicateur à rouleau sur lequel est placée la composition d'encollage. Après encollage, on groupe les fibres en fils de base que l'on enroule ensuite, typiquement sur des conditionnements en utilisant un enrouleur et un tube de formage associé en papier, en matière plastique ou autre matière, placé sur la surface de l'enrouleur de la façon classique.

Les conditionnements contenant le fil de base de fibres de verre traité par la composition d'encollage selon l'invention peuvent alors être formés en stratifil en déroulant de multiples fils de base de plusieurs conditionnements placés sur un support et en réunissant parallèlement les fils de base et en les enroulant sur un support tubulaire de façon classique, ou bien on les façonne en fils de base coupés en faisant passer les fils de base encollés à travers un hachoir de façon classique, ou on les transforme en mat ou en tissu de fibres de verre. La forme préférée de fibres de verre pour laquelle on utilise la

composition d'encollage de l'invention est celle de fils de base coupés que l'on obtient, de préférence, en coupant des fils de base de fibres de verre encollés que l'on tire de multiples conditionnements placés sur un support au lieu de
5 couper de multiples fibres de verre encollées pendant le processus de formation de fibres de verre.

Les fils de base sous toute forme mais, de préférence, sous forme de fils coupés, portant la composition d'encollage de l'invention, peuvent servir à renforcer toute matière polymère et donner un produit ayant une meilleure stabilité aux
10 rayons UV tout en gardant des propriétés physiques satisfaisantes. Il est préférable d'utiliser les fibres de verre encollées de l'invention comme renforcement pour des matières polymères comme les polyamides ("Nylon"), le polytéraphthalate d'éthylène (PET), le polytéraphthalate de butylène (PBT), les
15 dérivés de polystyrène (PS), les polyesters thermodurcissables et le polypropylène combiné chimiquement comme le produit de désignation "PCO-72" de Hercules Chemical Corporation qui est un mélange d'homopolymère de polypropylène et de polymère
20 de polypropylène greffé d'anhydride maléique. Il est spécialement préféré d'utiliser les fibres de verre encollées sous forme de fil de base coupé pour renforcer les polyamides

Les exemples suivants illustreront davantage la présente invention.

25 On prépare des compositions d'encollage avec les ingrédients indiqués au Tableau 1.

TABLEAU I
COMPOSITIONS D'ENCOLLAGES
Compositions en grammes d'ingrédient/kg indiqué de composition d'encollage

Composés d'encollage	Composition 1	Composition 2	Composition 3	Composition 4	Composition 5	% en poids
Quantité de composition d'encollage, kg	18,9	9,46	9,46	9,46	189,2	41,6
Dispersion de polymère de polyuréthane (dispersion de polymère k. othane 2010)	1760	925	925	925	18500	40,8
Oxido-silane (silane "A-1160")	165	66	33	66	1320	2,9
Amino-silane (silane "A-1100")	61	33	66	33	660	1,4
Phénolates de dibutyle (DBP)	--	25	50	--	1000	2,2
Lubrifiant ("Emorb 6901")	55	--	--	--	--	--
2-aminopropanol (2-AMP-95)	55	--	--	--	--	--
Lubrifiant polyéthylène-amide à substituant amide ("Emery 6117")	6	--	--	--	--	--
Lubrifiant polyaldéhydepolyol ("Pluracol V-10")	--	--	--	40	50	0,1
Silane modifié par lubrifiant ("V-9072")	--	--	--	--	20	0,04
Filmogène polyester ("RD-11358")	--	--	--	--	5000	11,0

TABLEAU 1 (suite)

<u>Composés d'encollage</u>	<u>Composition</u> <u>1</u>	<u>Composition</u> <u>2</u>	<u>Composition</u> <u>3</u>	<u>Composition</u> <u>4</u>	<u>Composition</u> <u>5</u>	<u>Composition % en</u> <u>poide</u>
<u>Propriétés de la composition d'encollage :</u>						
PH	9,5	9,3	9,6	9,0	10	
Solides	6,8	6,95	6,7	7,0	7,8	
<u>Propriétés des fibres de verre encollées</u>						
Perte à la calcination sur fil de base K-37	0,99	1,2	0,98	0,99	1,25	

Pour préparer les compositions d'encollage indiquées au tableau 1, on met environ 7,6 litres d'eau dans une cuve de prémélange et on incorpore la quantité indiquée de dispersion de résine de polyuréthane, en agitant à petite vitesse.

- 5 Après ce mélange, on disperse soigneusement dans la dispersion de polymère de polyuréthane, la quantité indiquée de phtalate de dibutyle en agitant à vitesse modérée. Après avoir préparé cette dispersion, on prémélange les agents de pontage, l'uréido-silane, l'amino-silane et s'il y a lieu le silane modifié par
- 10 lubrifiant et on hydrolyse dans environ 75,7 litres d'eau. On ajoute alors le mélange de polymère de polyuréthane dispersé au mélange de silane hydrolysé. Après cette addition, on dissout le lubrifiant dans environ 3,786 litres d'eau chaude et on refroidit avec environ 11,4 litres d'eau que l'on ajoute alors
- 15 au mélange d'agent de pontage et de polymère de polyuréthane. Après cette addition, on dilue des adjuvants de transformation tels que le filmogène de type polyester "RD-1135B" avec une quantité égale d'eau et on ajoute le tout au mélange de lubrifiant, d'agents de pontage et de polymère de polyuréthane.
- 20 Après ces additions, on dilue le mélange avec de l'eau pour obtenir approximativement la quantité de composition d'encollage indiquée et on détermine le pH et les caractéristiques des solides.

- On applique les compositions d'encollage du tableau
- 25 1 à des fils de base de fibres de verre, de la façon classique décrite plus haut, pour obtenir des fils de base de dimension K-37 ou G-67,5, bien que l'on puisse utiliser une composition d'encollage de l'invention pour traiter des fibres de verre et obtenir un fil de base de toute dimension. Après avoir traité
- 30 les fibres de verre par les compositions d'encollage du Tableau 1 et les avoir rassemblées en fil de base sous la forme d'un conditionnement, on précuit les fils de base pendant environ 12 heures à environ 116°C. on coupe alors de façon classique les fils de base séchés, à une longueur de 3,2 mm.

- 35 On éprouve les fils de base de fibres de verre coupés, encollés avec les compositions comme celles du Tableau 1, pour déterminer leur stabilité aux rayons UV et leurs autres

propriétés lorsqu'on les utilise pour renforcer des polyamides.
Les résultats de cet essai sont indiqués au Tableau 2.

TABLEAU 2
Propriétés physiques de polyamides renforcés par des fils de base coupés encollés
au moyen de compositions selon l'invention ou d'une composition d'encollage du
commerce.

Type de fil de base coupé	Perte à la caïcation de base %,	z	Stabilité de couleur à la lampe solaire coupé (1)	Résistance Module de flexion fraction, MPa	Résistance à la flexion fraction, MPa x 10 ³	Résistance au choc entaille inverse J/cm
4,76 mm du commerce	0,55	32	bonne(5) ³	239,9	8,83 145,5	1,53 6,30
6,35 mm Tableau 1 Composition 1	1,15	32,9	Excellente(2)	259,2	8,83 157,9	1,84 7,85
3,17 mm Tableau 1 Composition 1	1,13	31,7	Excellente(2)	259,9	8,89 158,6	1,96 8,06
3,17 mm Tableau 1 Composition 5	1,25	32,4	Excellente(2)	264,8	8,62 155,8	1,54 8,06

1. Exposition à la lampe solaire pendant 24 heures.
2. Produit "419AA, TSL" de Owens Corning Fiberglas Corp.
3. Sur une échelle de 1 à 10, 1 étant le meilleur et 10 le plus mauvais.

Les résultats du Tableau 2 indiquent que le polyamide renforcé de fils de base de verre coupés portant la composition d'encollage de l'invention donnent un polyamide renforcé ayant une excellente stabilité aux rayons UV tout en conservant de
5 bonnes propriétés physiques.

On a décrit ci-dessus des compositions d'encollage, des fils de base de verre encollés et des matières polymères renforcées contenant des fils de base de verre encollés selon l'invention. L'invention concerne la présence de compositions
10 d'encollage sur des fils de base de verre et dans des matières polymères renforcées, conduisant à une meilleure stabilité aux rayons UV avec maintien de bonnes propriétés physiques. On y parvient grâce à une composition d'encollage, à des fils de base de verre encollés et à des matières polymères renforcés
15 par ceux-ci, la composition d'encollage comprenant un ou plusieurs polymères de polyuréthane, de préférence, sous forme de dispersion, un ou plusieurs uréido-silanes, un ou plusieurs amino-silanes et un ou plusieurs lubrifiants appropriés selon la forme où les fibres de verre doivent servir, de préférence
20 un lubrifiant du type polyalkylènepolyol avec un aminosilane modifié par lubrifiant et des adjuvants de transformation tels que des filmogènes de type polyester ou des modificateurs de filmogènes et des plastifiants.

REVENDECATIONS

1. Composition d'encollage conférant aux fibres de verre encollées une stabilité améliorée aux rayons ultraviolets, caractérisée en ce qu'elle comprend : (a) un ou plusieurs polymères thermoplastiques aliphatiques élastomères, vulcanisables de polyuréthane, (b) un ou plusieurs uréido-silanes et (c) un ou plusieurs amino-silanes.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient un ou plusieurs lubrifiants pour fibres de verre.
3. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère de polyuréthane est sous la forme d'une dispersion dans laquelle il est émulsifié.
4. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l' amino-silane est le γ -aminopropyltriéthoxysilane.
5. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que le lubrifiant pour fibres de verre est une polyéthylène-amine à substituant amide.
6. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que le lubrifiant pour fibres de verre est un ou plusieurs polyoxyalkylène polyols et/ou polyalkylène polyols.
7. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que le lubrifiant pour fibres de verre est une ou plusieurs dispersions de résine de fluorocarbure notamment de polytétrafluoréthylène.
8. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'uréido-silane est choisi parmi le γ -urée propyltriéthoxysilane, le γ -méthylurée propyltriéthoxysilane, ou le γ -diméthylurée propyltriéthoxysilane.
9. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient du phtalate de dibutyle.
10. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient un ou plusieurs γ -aminopropyltriéthoxysilanes modifiés par lubrifiant.
11. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient un ou plusieurs filmogènes du type des résines de polyester.

12. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la dispersion de polymère de polyuréthane est présente à raison d'environ 75 à 95 % du poids de la solution aqueuse d'encollage, l'uréido-silane est présent à raison d'environ

5 0,05 à 2,0 % du poids total de la composition aqueuse d'encollage, l'aminosilane est présent à raison d'environ 0,05 à 2,0 % du poids total de la composition aqueuse d'encollage et le lubrifiant pour fibres de verre est présent à raison d'environ 0,05 à 5 % du poids total de la composition aqueuse d'encollage.

10 13. Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce que le phtalate de dibutyle est présent à raison d'environ 0,01 à 2 % du poids total de la composition aqueuse d'encollage.

14. Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce que la quantité de γ -aminopropyltriéthoxysilane modifié par lubrifiant est d'environ 0,05 à 2 % du poids total

15 de la composition aqueuse d'encollage.

15. Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce que le filmogène du type polyester est présent à raison d'environ 0,05 à 15 % du poids total de la composition

20 aqueuse d'encollage.

16. Fibres de verre renfermant un résidu sec d'une composition d'encollage comprenant :

(a) un ou plusieurs polymères thermoplastiques, aliphatiques élastomères, vulcanisables de polyuréthane, (b), un ou plusieurs uréido-silanes, (c) un ou plusieurs amino-silanes, (d)

25 un ou plusieurs lubrifiants pour fibres de verre et (e) une quantité majeure d'eau.

17. Fibres de verre renfermant le résidu sec d'une composition d'encollage comprenant (a) un ou plusieurs polymères thermoplastiques, aliphatiques, élastomères, vulcanisables de polyuréthanes, (b) un ou plusieurs uréido-silanes, (c) un ou plusieurs amino-silanes, (d) un ou plusieurs lubrifiants pour fibres de verre, (e) une quantité majeure d'eau, (f) un ou plusieurs silanes modifiés par lubrifiant, (g) du

30 phtalate de dibutyle, (h) un ou plusieurs résines de polyester insaturées réticulables, dispersables, de condensation, (i) une quantité principale d'eau.

18. Fibres de verre selon la revendication 17, caractérisées en ce que le lubrifiant pour fibres de verre est une ou plusieurs amidopolyéthylèneamines.

19. Fibres de verre selon la revendication 17, caractérisées en ce que le lubrifiant pour fibres de verre est un ou plusieurs polyoxyalkylènepolyols et/ou polyalkylène-polyols.

20. Fibres de verre selon la revendication 17, caractérisées en ce que le polyuréthane est sous forme d'une dispersion aqueuse dans laquelle la résine de polyuréthane est émulsifiée.

21. Fibres de verre selon la revendication 17, caractérisées en ce que l'amino-silane est le γ -aminopropyl-triéthoxysilane.

22. Polymère renforcé moulé ayant une stabilité améliorée aux rayons ultraviolets, comprenant : (a) une matière polymère choisie parmi les polyamides, polytéréphtalates d'éthylène, polytéréphtalates de butylène, dérivés de polystyrène et polypropylènes combinés chimiquement (b) des fibres de renforcement encolées avec une composition comportant des polymères aliphatiques, thermoplastiques, élastomères de polyuréthane, un ou plusieurs uréido-silanes, un ou plusieurs amino-silanes et un ou plusieurs lubrifiants pour fibres de verre.